

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-172028

(43)公開日 平成6年(1994)6月21日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 4 B 35/52		A		
C 0 1 B 31/02	1 0 1	A		
	31/04	1 0 2		
C 0 4 B 35/54		A		
H 0 1 B 1/04		7244-5G		

審査請求 未請求 請求項の数4(全 4 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-351176

(22)出願日 平成4年(1992)12月7日

(71)出願人 000153591

株式会社巴川製紙所

東京都中央区京橋1丁目5番15号

(72)発明者 岡 修

静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社

巴川製紙所技術研究所内

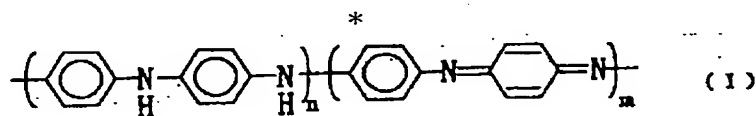
(74)代理人 弁理士 高橋 淳一

(54)【発明の名称】 高導電性炭素系焼成体及びその組成物

(57)【要約】

*【化1】

【構成】 下記式(1)



〔式中、m、nは0以上の整数、 $m/(n+m) = 0 \sim 1$ 、 $m+n = 10$ 以上〕で示される構造単位よりなる数平均分子量2000以上の共役系高分子を不活性雰囲気下、800～3500℃の温度で焼成して得られる炭素

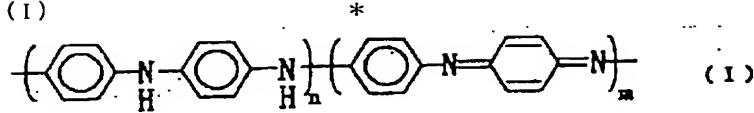
系焼成物。

【効果】 この炭素系焼成物は、任意の形状を持つ高い導電性材料であり、電子材料、導電材料として有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式(1)

*【化1】

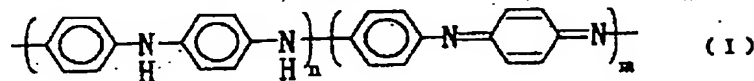


〔式中、 m 、 n は0以上の整数、 $m/(n+m)=0\sim 1$ 、 $m+n=10$ 以上〕で示される構造単位よりなる数平均分子量2000以上の共役系高分子を不活性雰囲気下、800～3500℃の温度で焼成して得られる高導※10

※電性炭素系焼成物。

【請求項2】 下記式(1)

【化2】

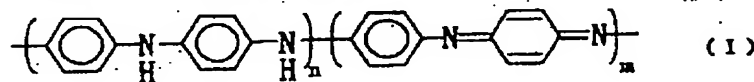


〔式中、 $m+n$ は0以上の整数、 $m/(n+m)=0\sim 1$ 、 $m+n=10$ 以上〕で示される構造単位よりなる数平均分子量2000以上の共役系高分子を不活性雰囲気下、800～3500℃の温度で焼成して得られる高導★

★電性炭素系焼成物および該焼成物重量当たり0.1～150%のドーパントよりなる高導電性組成物。

【請求項3】 下記式(1)

【化3】



〔式中、 m 、 n は0以上の整数、 $m/(n+m)=0\sim 1$ 、 $m+n=10$ 以上〕で示される構造単位よりなる数平均分子量2000以上の共役系高分子をアミド系溶剤に溶解・ゲル化した後に成形し、不活性雰囲気下、800～3500℃の温度で焼成して得られる請求項1記載の高導電性炭素系焼成物。

【請求項4】 請求項3記載の高導電性炭素系焼成物および該焼成物重量当たり0.1～150%のドーパントよりなる請求項3記載の高導電性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高い電気伝導度を有する炭素系焼成物及びその組成物に関する。更に詳しくは、共役系高分子を焼成すること、特に一旦ゲル化した共役系高分子を焼成することにより得られる高導電性炭素系焼成物及びその組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、天然もしくは人工の高純度グラファイトと、電子受容体もしくは電子供与体（以下ドーパントと称する）との錯化合物が金属並の高い伝導度を示すことが発見され、高導電性材料として注目されるようになってきた。この種の高導電性炭素材料として、炭化水素系化合物を高温で気相熱分解し、熱分解炭素とし、更に超高温で熱処理して得られる熱分解グラファイトが知られている。この炭素材料はグラファイト構造が高度に発達したものであり、ドーパントとの錯化合物の形成により、さらに高導電性を発現するものであった。一方、高分子の焼成により炭素化、更にグラファイト化し

た炭素系材料を得ようとする試みもなされている。例えば、ポリアクリロニトリル、レーヨン等の有機繊維を焼成し炭素繊維とする方法がある。

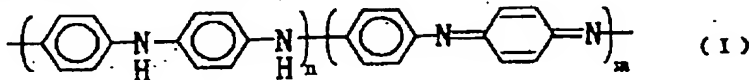
【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、得られる炭素繊維の電導度は低く、3000℃で焼成を行った後でも 10^3 S/cm以下であり、またドーパントの錯化合物形成による電導度の向上効果はわずかにしか見られない等、十分にグラファイト化した材料は得られない。この様に高分子の焼成により得た炭素材料は高温焼成することで必ずしもグラファイト構造になるとは限らないのである。また、数少ない例として、焼成によりグラファイト化し易い高分子材料は特殊なフェノール樹脂などが知られている（炭素、1975年、No. 82、102）。しかし、これらは焼成炭素化過程で熔融や軟化するために元の形態は保持されない。

【0004】一般にフィルム状、繊維状等の工業的に有用な形態を有する炭素系材料を得るには焼成時空気による酸化架橋反応等の不溶化処理が必要である。しかしこの処理は高電導度の材料を得るには不向きであり、これまで形態を保持したまま焼成ができ、かつ高導電性の炭素系材料を得ることはきわめて困難なことであった。また、ポリ(p-フェニレンビニレン)系の高分子化合物を焼成することで高導電性の炭素材料が得られている（特公平3-15943号）。しかしながらこの高分子化合物は非共役の前駆体高分子を用いて成形するため高導電度の焼成体を得るためには数百度で前処理を行ったり、延伸したりする必要があった。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記問題を解決すべく鋭意検討した結果、ポリアニリンのフィルムや繊維を不活性雰囲気中で400℃を越える温度で焼成しても、熔融することなく形状を保持し炭素系材料を得ることができるだけでなく、高温ではグラファイト類似構造を取り、高導電性材料となり、しかもドーピングによ *



【式中、m、nは0以上の整数、m、/ (n+m) = 0 ~ 1、m+n=10以上】で示される構造単位よりなる数平均分子量2000以上の共役系高分子を不活性雰囲気下、800~3500℃の温度で焼成して得られる高導電性炭素系焼成物および該高導電性炭素系焼成物重量当たり0.1~150%のドーパントよりなる高導電性組成物である。

【0007】本発明に用いられる共役系高分子(I)の合成法に特に限定はなく、電界重合や酸化重合等種々の方法が利用できるが、好ましくはJ. Chem. Soc., Chem. Commun., 1989, 1736記載の方法を代表例とする酸化重合が好ましい。特にアミド系溶媒に溶解するポリアニリンを用いると、容易にゲル化し結晶性、配向性が向上するため高い導電性の焼成物を得るには有利である。また、溶解・ゲル化が可能であれば、フィルムや繊維等の所望の形状の成形物とすることもできる。

【0008】一方、電界重合によれば電極の形状にあった所望の形で焼成できる。したがって、本発明に用いられる共役系高分子の合成方法は特に限定されるものではなく、例えば、次のようにして合成される。即ち、過硫酸アンモニウム等を酸化剤として、アニリンを低温、例えば-20~50℃の範囲の温度で酸化重合することによって得たアニリン酸化重合体を、まずアンモニアで処理して、可溶性ポリアニリンを得る。或いは、過塩素酸水溶液にアニリンを溶解し、白金等を電極として0.3~1.0Vの電位をかけることで、電極上にポリアニリンを得ることができる。本発明において、上記ポリアニリンの数平均分子量が2000よりも低くなると、最終的に得られる炭素系焼成体の導電性が悪くなる。また、分子量が高いほど高導電性の焼成物を得易くなり、本発明には数平均分子量が2000以上のものが好適に用いられる。

【0009】本発明で可溶性のポリアニリンを用いる場合、使用されるアミド系溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホリックアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等があげられる。また、ゲル化は上記アミド系溶剤中で2重量%以上の溶液を20~80℃で攪拌し続けることで

*って高導電性を示すことを見いだした。さらに、ポリアニリンをアミド系溶剤に溶解・ゲル化することで、特に延伸等の処理をしなくても高い導電性を有する炭素系材料を得ることができることを見だし、本発明を完成するにいたった。

【0006】本発明は、下記式(I)

【化4】

可能である。本発明における焼成温度は400℃を越える温度が好ましく、温度の上限は炭素の蒸発温度で制限される。高導電性の焼成体を得るには高温で焼成されることが望ましく、800~3500℃が良い。また、1000℃以上で焼成には、1000℃以下の仮焼成後1000℃以上で焼成するなど多段階の焼成を行うことも可能である。

【0010】本発明で云う不活性雰囲気には、窒素、アルゴンガス中あるいは真空中が効果的であるが、2000℃以上ではアルゴン雰囲気が好ましい。焼成方法は4500℃以下では抵抗線炉やシリコン炉等、1500℃以上では黒鉛発熱体タンマン炉や高周波誘導加熱炉等を用いるのが効果的である。この様にして得られた焼成体の多くは $10^2 \sim 10^4$ S/cmの導電率を示す。さらに、これらの焼成体はドーピングにより導電率は1桁~2桁上昇する。ここで使用されるドーパントは、特に制限されるものではなく、グラファイトや共役系導電性高分子のドーブに際し、ドーパントとして使用されるものであれば、如何なるものでも使用することができる。

【0011】具体例を挙げれば、ヨウ素、臭素、塩素、三塩化ヨウ素等のハロゲン化合物、硫酸、塩酸、硝酸、過塩素酸、ホウフッ化水素酸等のプロトン酸、前記プロトン酸の各種塩、三塩化アルミニウム、三塩化鉄、塩化モリブデン、塩化アンチモン、五フッ化ヒ素等のルイス酸、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム等のアルカリ金属、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等のアルカリ土類金属、マサリウム、インテルビウム、ユーロビウム等の希土類、ナトリウムアミド、カリウムアミド、カルシウムアミド等の金属アミド等各種の化合物をあげることができる。これらの化合物をドーブさせる方法については、特に制限はなく、公知のあらゆる方法が可能である。一般には、焼成体とドーパント化合物とを接触させればよく、気相あるいは液相で行うことができる。あるいは、上記プロトン酸やその塩の溶液中で電気化学的にドーブする方法を用いることもできる。またイオンブランチーション等の方法も可能である。ドーパントの量は高導電性炭素系焼成物に対して0.1~150重量%、好ましくは5~100重

量%である。

【0012】

【実施例】以下、本発明を実施例によって説明する。

実施例 1. アニリン 4.1 g、濃塩酸 21.9 g を水に溶かして 100 ml とし、 -5°C に冷却する。濃塩酸 21.9 g、過硫酸アンモニウム 6.28 g を水に溶かし 100 ml とし、この溶液もまた -10°C に冷却し、さきのアニリン溶液にゆっくりと滴下し、 -10°C で 6 時間攪拌を続けた。これを水で十分に洗浄した後、さらにアンモニア水で脱ドーブ処理を行い、数平均分子量 12000 (GPC、N-メチル-2-ピロリドン溶媒中で測定、ポリスチレン換算の数平均分子量) のアニリン酸化重合体を得た。このポリアニリン 10 g を 50 ml の N-メチル-2-ピロリドンに溶解し、 40°C で 30 分攪拌するとゲル化してくる。これをゲルをキャスト成形、メタノールで溶媒を完全に置換した後フィルム状のポリアニリンを得る。このフィルム 1 g を抵抗線加熱式横型管状電気炉を用い、石英管中で、アルゴン気流下 1000°C で 2 時間焼成を行った。フィルム状の焼成体 0.978 g が得られ、その導電率は 150 S/cm であった。さらにこの焼成体 0.978 g を無水硫酸の蒸気中に 1 時間さらしてドーピングすると 700 S/cm を示した。この際ドーピングされた無水硫酸の量は 0.501 g であった。

【0013】実施例 2. 実施例 1 で得たフィルム状の焼成体 (ドーピング前) 0.978 g を更に黒鉛管発熱炉中で 2000°C 、1 時間アルゴン中で焼成したところ 0.957 g の焼成体を得られた。該焼成体の導電率は $2 \times 10^3\text{ S/cm}$ であった。更にこれを実施例 1 と同様にして無水硫酸でドーピングすると導電率は $3 \times 10^4\text{ S/cm}$ に上昇した。この場合のドーピングされた無水硫酸の量は 0.62 g であった。

【0014】実施例 3. 実施例 1 のポリアニリンゲルを用いて紡糸を行い、実施例 1 同様の焼成を行った。その際、焼成前の紡糸の重量は 2.000 g であるのに対して焼成後の焼成糸は 1.966 g であった。該焼成糸の導電率は 300 S/cm であった。更にこれを無水硫酸でドーピングすると導電率は 450 S/cm に上昇した。この場合、ドーピングされた無水硫酸の量は 0.982 g であった。

【0015】実施例 4. 実施例 3 で得た焼成糸 (ドーピ

ング前) 1.966 g を更に黒鉛管発熱炉中で 2000°C 、1 時間焼成したところ 1.901 g の焼成糸が得られた。該焼成糸の導電率は $5 \times 10^3\text{ S/cm}$ であった。更にこれを無水硫酸でドーピングすると導電率は $4 \times 10^4\text{ S/cm}$ に上昇した。この場合、ドーピングされた無水硫酸の量は 0.97 g であった。

【0016】実施例 5. 0.1 M アニリンの過塩素酸性水溶液中で白金を作用極に 0.8 V vs. SCE (飽和カロメロ電極) で、2 時間電解重合を行い数平均分子量 25000 のフィルムを得た。フィルムをアンモニア水で脱ドーブし 2.56 g のフィルムとなし、これを実施例 1 同様に焼成したところ 2.37 g の焼成フィルムが得られた。該焼成フィルムの導電率は 20 S/cm であった。更にこれを無水硫酸でドーピングすると導電率は 100 S/cm に上昇した。この場合ドーピングされた無水硫酸の量は 1.35 g であった。

【0017】実施例 6. 実施例 5 で得た焼成フィルム (ドーピング前) 2.37 g を更に黒鉛管発熱炉中で 2000°C 、1 時間焼成したところ 2.22 g の焼成フィルムが得られた。該焼成フィルムの導電率は $1 \times 10^3\text{ S/cm}$ であった。更にこれを無水硫酸でドーピングすると導電率は $6 \times 10^3\text{ S/cm}$ に上昇した。この場合ドーピングされた無水硫酸の量は 1.50 g であった。

【0018】実施例 7. 実施例 2 で得た焼成体 0.5 g をヨウ素蒸気にさらし (1 時間) ドーピングしたところ、導電率は $3.5 \times 10^4\text{ S/cm}$ に上昇した。この際ドーピングされたヨウ素の量は 0.489 g であった。

実施例 8. 実施例 2 で得た焼成体 0.5 g をナトリウム蒸気にさらし (1 時間) ドーピングしたところ、導電率は $3.1 \times 10^4\text{ S/cm}$ に上昇した。この際ドーピングされたナトリウムの量は 0.04 g であった。

実施例 9. 実施例 2 で得た焼成体 0.5 g を AsF_5 蒸気にさらし (30 分) ドーピングしたところ、導電率は $3.1 \times 10^4\text{ S/cm}$ に上昇した。この際ドーピングされた AsF_5 の量は 0.4 g であった。

【0019】

【発明の効果】本発明の炭素系焼成物及びその組成物は、任意の形状を持つ高い導電性材料であり、電子材料、導電材料として、種々の用途に非常に有用である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵
// C08G 73/00

識別記号 庁内整理番号
NTB 9285-4 J

F I

技術表示箇所